

## 负载型 Pt 催化剂上生物质水相重整制氢

温国栋<sup>1,2</sup>, 徐云鹏<sup>1</sup>, 魏莹<sup>1,2</sup>, 裴仁彦<sup>1,2</sup>, 李科达<sup>1,2</sup>, 徐竹生<sup>1</sup>, 田志坚<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>中国科学院大连化学物理研究所洁净能源国家实验室, 辽宁大连 116023

<sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049

<sup>3</sup>中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023

**摘要:** 制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 活性炭 (AC), 氢型超稳 Y 分子筛 (HUSY) 和 SiO<sub>2</sub> 负载的 Pt 催化剂. 采用 N<sub>2</sub> 物理吸附、感应耦合等离子体原子发射光谱和 H<sub>2</sub> 化学吸附等手段对催化剂进行了表征, 并考察了它们在甘油水相重整反应中的催化性能. 重点研究了 Pt/AC 催化剂上不同多元醇、葡萄糖和其它可溶性糖的水相重整制氢反应. 结果表明, 在甘油水相重整制氢反应中, 负载 Pt 催化剂的活性在低温 (503 K) 以 Pt/AC, Pt/HUSY, Pt/SiO<sub>2</sub> 和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的顺序递增, 然而在高温 (538 K) 却以 Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/HUSY, Pt/AC 和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的顺序递增. 在载体为酸性的催化剂 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt/HUSY 上有利于烃的生成; 在多元醇水相重整制氢反应中, 产物氢的选择性和产率随碳数增加而降低; 在葡萄糖水相重整制氢反应中, 产物氢的选择性和收率随其浓度增加而降低, 烃选择性在葡萄糖浓度为 4.6% 时最高, 这与葡萄糖的缩合和降解等副反应有关. 果糖比葡萄糖更难发生水相重整制氢反应. 与低级糖麦芽糖和葡萄糖相比, 在多糖淀粉的重整制氢反应中氢选择性和收率较高.

**关键词:** 铂; 活性炭; 甘油; 葡萄糖; 生物质; 制氢; 水相重整

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Hydrogen Production by Aqueous-Phase Reforming of Biomass over Supported Pt Catalysts

WEN Guodong<sup>1,2</sup>, XU Yunpeng<sup>1</sup>, WEI Ying<sup>1,2</sup>, PEI Renyan<sup>1,2</sup>, LI Keda<sup>1,2</sup>, XU Zhusheng<sup>1</sup>, TIAN Zhijian<sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup>Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

<sup>2</sup>Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

<sup>3</sup>State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

**Abstract:** Pt catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, activated carbon (AC), HUSY, and SiO<sub>2</sub> were prepared and characterized by N<sub>2</sub> physisorption, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and H<sub>2</sub> chemisorption. The catalytic performance of these catalysts for H<sub>2</sub> production by aqueous-phase reforming (APR) of glycerol was studied. In addition, the reforming of different reactants such as polyols, glucose, and other soluble saccharides was also investigated. It was found that the activity of the supported Pt catalysts for the reforming of glycerol increased in the order Pt/AC < Pt/HUSY < Pt/SiO<sub>2</sub> < Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 503 K; however, the activity increased in another order Pt/SiO<sub>2</sub> < Pt/HUSY < Pt/AC < Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at higher temperature (538 K). Pt catalysts supported on acidic supports such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HUSY tended to increase hydrocarbon formation. The H<sub>2</sub> selectivity and production rate for the reforming of polyols decreased with increasing carbon number. The H<sub>2</sub> selectivity and yield for the reforming of glucose decreased when the glucose concentration increased, while selectivity for hydrocarbon showed a maximum at glucose concentration of 4.6%, which was ascribed to the condensation and degradation reactions. Fructose is less readily reformed to H<sub>2</sub> than glucose. Higher H<sub>2</sub> selectivity and yield were obtained by reforming of polysaccharide starch compared with those obtained by reforming of disaccharide maltose and monosaccharide glucose.

**Key words:** platinum; activated carbon; glycerol; glucose; biomass; hydrogen production; aqueous-phase reforming

生物质蕴含有巨大的能量, 每年光合作用产生的生物质所含的能量远高于人类每年的能量消耗,

收稿日期: 2009-04-23.

联系人: 田志坚. Tel/Fax: (0411)84379151; E-mail: tianz@dicp.ac.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2005CB221404).

然而人类当前对生物质的利用率仅占到 3%~4%<sup>[1]</sup>。作为一种可再生能源载体,生物质的开发和利用不但可实现 CO<sub>2</sub> 的零排放,尤其在化石能源日益枯竭的今天具有极其重要的意义。

氢燃料电池技术由于具有清洁和能量转化效率高优点而被视为未来最理想的能源转化技术之一<sup>[2,3]</sup>,因此产氢尤其生物质制氢成为当前热门的研究课题。目前研究的生物质制氢的主要方法如气化<sup>[4,5]</sup>、热解<sup>[6]</sup>和酶分解<sup>[7]</sup>存在着条件苛刻、设备复杂和产氢速率慢等问题。2002 年, Cortright 等<sup>[8]</sup>提出了水相重整制氢的方法,他们在 500 K 左右的水热条件下将生物质衍生的多元醇高效地转化成 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>。与气相法相比,该法可以极大地降低能耗。此外由于该过程在 500 K 左右的低温下进行,在热力学上更有利于水气变换反应,因此可得到极低的 CO 浓度。

水相重整的总包反应方程式为:  $C_nH_xO_y + (2n - y)H_2O \rightarrow nCO_2 + (2n - y + x/2)H_2$ 。上述反应主要包括  $C_nH_xO_y + (n - y)H_2O \rightarrow nCO + (n - y + x/2)H_2$  (C-C 键裂解) 和  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$  (水气变换) 两个步骤<sup>[8]</sup>。

目前研究水相重整制氢反应的原料主要为生物质衍生的多元醇,尤其是最简单的乙二醇,而甘油、山梨醇和甘露醇的研究相对较少<sup>[9-14]</sup>。近年来由于生物柴油的发展,关于甘油的转化利用引起了人们广泛的关注<sup>[15]</sup>,因此甘油重整值得深入研究<sup>[16-19]</sup>。此外,作为生物质的主要组成,研究糖类的直接转化具有实际意义。目前基于糖类重整反应的研究却非常少,主要集中于最广泛的单糖葡萄糖的研究,仅有极少的关于果糖、蔗糖和木质生物质的报道<sup>[20-25]</sup>。因此,本文详细考察了不同载体负载的 Pt 催化剂在甘油重整反应中的催化性能,进一步以 Pt/AC 为催化剂,系统考察了不同多元醇和葡萄糖的重整反应,并将反应原料拓宽到葡萄糖的二聚糖麦芽糖和多聚糖淀粉等其它糖类。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

用于固定床反应的颗粒 Pt 催化剂采用初湿浸渍法制备。载体选取 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 小球 (20~40 目)、活性炭 (AC) 颗粒 (20~40 目,北京光华晶科活性炭有限公

司)、SiO<sub>2</sub> 颗粒 (20~40 目) 和氢型超稳 Y 分子筛 (HUSY) 颗粒 (20~40 目, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 4.8, 中国石化齐鲁石油化工公司)。当载体浸渍于 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 水溶液 24 h 后,在烘箱中于 383 K 干燥过夜,接着在空气中于 753 K 焙烧 3 h (其中 Pt/AC 是在 N<sub>2</sub> 保护下焙烧的)。

用于间歇式反应釜的 Pt/AC 粉末催化剂采用甲醛还原法制备,即在搅拌下向 AC 浆液里依次加入 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 水溶液、NaOH 水溶液和 HCHO 水溶液,接着用水浴加热近沸 1 h,最后过滤并用去离子水洗至无 Cl<sup>-</sup> 为止。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的 Pt 负载量采用感应耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 测定。催化剂的比表面积、孔结构和孔径在 NOVA-4000 型物理吸附仪上测定。称取一定量的样品,在 553 K 真空脱气 2 h 处理后,在液氮温度下进行 N<sub>2</sub> 吸附-脱附测定。其中比表面积由 N<sub>2</sub> 吸附等温线结合 BET 方程求得,孔分布的测定采用 BJH 方法处理等温线脱附分支的数据后进行计算。

H<sub>2</sub> 化学吸附在自制的化学吸附仪上进行,以测定催化剂活性金属的分散度,尾气采用 TCD 检测器检测。称取约 100 mg 样品,在 723 K 还原 2 h。接着在该温度下用 Ar 气吹扫 2 h,再冷却至室温进行测定。在计算分散度和暴露活性金属表面积中,采用球形模型并且假设 H:Pt 摩尔比为 1:1。

### 1.3 催化剂的活性评价

在固定床反应器 (长 58 cm, 内径 3 cm) 中进行活性评价前,催化剂在常压于 723 K 用 H<sub>2</sub> (100 cm<sup>3</sup>/min) 原位还原 2 h。

糖类的重整实验采用间歇式反应釜<sup>[21]</sup>。反应在持续的磁力搅拌下进行,反应温度为 533 K,压力为体系自生压力。

反应气相分析采用同时装备有 TCD 和 FID 检测器的 Varian CP 3800 型气相色谱仪<sup>[16]</sup>。采用气相色谱-质谱联用仪 (GC6890-MS5973N, Agilent) 定性分析甘油重整反应液体产物。葡萄糖转化率采用伊利特公司生产的高效液相色谱仪、Sugar SC-1011 柱 (Shodex) 和折射率检测器测量。氢气选择性以产生氢气的摩尔量占气相中检测的碳按理想总包反应方程式完全重整制得氢的百分比计算,烃选择性由产

生的烃所含碳的摩尔量占气相中检测的碳总量的百分比计算. 氢气收率由产生的氢气量占原料完全重整制得氢的百分比计算. 碳的气化率由气相产物含碳量占反应原料含碳量的百分比计算.

## 2 结果与讨论

### 2.1 负载 Pt 催化剂催化的甘油重整制氢

表 1 给出了各 Pt 催化剂的结构性质和金属分散度. 可以看出, 颗粒催化剂的比表面积以 Pt/AC, Pt/HUSY, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt/SiO<sub>2</sub> 的顺序递减. 其中, Pt/AC 孔体积最小, 不到 0.1 cm<sup>3</sup>, 而 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔体积最大. 催化剂的金属分散度大小顺序为 Pt/SiO<sub>2</sub> < Pt/HUSY < Pt/AC < Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其中 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分散度超过了 100%, 这可能是由于氢溢流所致<sup>[26,27]</sup>.

载 Pt 催化剂催化甘油水相重整反应结果如表 2 所示, 此处产氢速率是 4 h 的平均值. 由表可见, 503 K 时催化剂产氢活性大小顺序为 Pt/AC < Pt/HUSY < Pt/SiO<sub>2</sub> < Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 进一步升温至 538 K 催化剂产氢速率增加, 然而 CO 浓度也随之升高, 而且此时催化剂的产氢活性相对顺序发生了改变, 为 Pt/SiO<sub>2</sub>

< Pt/HUSY < Pt/AC < Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 尽管高温有利于水相重整反应的进行<sup>[28]</sup>, 但不利于水气变换反应, 因此 CO 浓度较高. 高温下各催化剂活性顺序恰好与其金属分散度一致, 但载体自身性质的影响大于金属分散度<sup>[9]</sup>, 而且不同载 Pt 催化剂性能受温度影响程度不同, 因而导致相对活性顺序发生变化. 从表 1 还可看出相对于 Pt/AC 和 Pt/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 酸性载体负载的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt/HUSY 上烃类选择性较高, 这可能是由于它们有利于脱水反应而生成烃前驱物, 进而导致烃的生成<sup>[9]</sup>. 然而具有较强酸性的 HUSY 负载的 Pt 催化剂在高温下烃选择性却比 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的低, 这可能是由于载体结构在高温水热条件下迅速塌陷所致<sup>[16]</sup>. 在 538 K 下进一步对这些催化剂进行了稳定性实验 (见图 1), 结果发现, 四种负载 Pt 催化剂在反应 4 h 内催化性能都比较稳定, 这与它们在 503 K 下的稳定性类似<sup>[16]</sup>.

### 2.2 Pt/AC 催化剂催化的多元醇和葡萄糖的重整

本文以颗粒 Pt/AC 为催化剂在固定床反应器中考察了甲醇、乙二醇、甘油、甘露醇和葡萄糖的水相重整反应, 结果如表 3 所示. 由表可见, 当甲醇为

表 1 Pt 催化剂结构性质和金属分散度

Table 1 Textural properties and metal dispersion of the Pt catalysts

Catalyst	Pt loading (%)	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p/\text{cm}^3$	$D_p/\text{nm}$	Pt dispersion (%)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	4.38	229.0	0.663	9.6	131.5
Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	4.34	105.2	0.400	6.6	52.2
Pt/AC <sup>a</sup>	4.23	721.3	0.098	3.8	97.0
Pt/HUSY <sup>a</sup>	5.10	436.8	0.133	3.8	73.3
Pt/AC <sup>b</sup>	4.10	873.4	0.095	2.2	96.0

$V_p$ : Pore volume calculated from the desorption branch of N<sub>2</sub> physisorption isotherm;  $D_p$ : BJH desorption average pore diameter.

<sup>a</sup>Granule catalyst; <sup>b</sup>Powder catalyst.

表 2 载 Pt 催化剂的甘油水相重整反应结果

Table 2 Experimental data for aqueous-phase reforming (APR) of glycerol over supported Pt catalysts

Catalyst	$m(\text{cat})/\text{g}$	$T/\text{K}$	$p/\text{MPa}$	$X/\%$	Gas product distribution (%)				Selectivity (%)		H <sub>2</sub> production rate <sup>a</sup> ( $\mu\text{mol}/(\text{min}\cdot\text{g})$ )
					H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	HC	H <sub>2</sub>	HC	
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	503	3.2	18.9	69.8	24.5	0.05	5.8	96.0	21.4	572.2
		538	6.2	43.8	64.5	29.9	0.10	5.7	73.7	20.1	1011.0
Pt/AC	2.9	503	3.2	17.2	69.6	27.1	0.08	3.1	97.3	11.2	307.7
		538	6.2	36.9	68.4	27.8	0.23	3.5	91.5	12.4	619.8
Pt/HUSY	3.2	503	3.2	22.0	71.8	21.4	0.07	6.8	91.9	26.4	337.0
		538	6.2	52.0	62.1	32.5	0.12	5.3	67.3	17.5	582.7
Pt/SiO <sub>2</sub>	2.5	503	3.2	10.8	71.8	25.8	0.06	2.3	108.3	8.8	369.4
		538	6.2	36.0	60.8	35.2	0.14	3.9	65.3	11.3	500.9

Reaction conditions: glycerol content 10%, LHSV = 8.4 h<sup>-1</sup>, volume of catalyst loaded = 5 ml.

<sup>a</sup>Defined as moles of H<sub>2</sub> produced per minute over 1 g catalyst from 40 to 240 min.

X: conversion of C to gas; HC: Hydrocarbons.

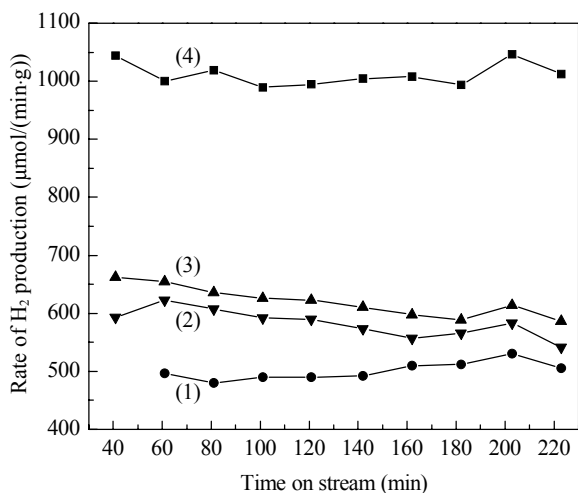


图 1 不同载 Pt 催化剂上的氢气产率随时间的变化

Fig. 1. Hydrogen production rates over supported Pt catalysts with time on stream. (1) Pt/SiO<sub>2</sub>; (2) Pt/HUSY; (3) Pt/AC; (4) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reaction conditions: 538 K,  $p = 6.2$  MPa, LHSV = 8.4 h<sup>-1</sup>.

反应物时, 产物氢浓度、选择性和产率最高, 各反应物以如下顺序递增: 葡萄糖<甘露醇<甘油<乙二醇<甲醇, 而碳气化率和气相中 CO<sub>2</sub> 浓度恰随该顺序递减: 葡萄糖>甘露醇>甘油>乙二醇>甲醇. 当反应物分子中每个碳原子都连一个醇羟基时, 气体产物中 CO 含量较低, 而葡萄糖作为反应物时, 气相产物中 CO 含量稍高. 通过对比气相产物中烃类的浓度可以发现, 甲醇作为反应物时烃类浓度最低, 其次是乙二醇和甘油, 而甘露醇和葡萄糖这些较大的反应物分子比较容易生成烃类. 总的看来, 小分子多元醇容易得到较高的氢气选择性和产率. 随着反应物分子量增加, 反应物分子容易发生降解和缩合等副反应<sup>[9]</sup>, 从而导致了产氢效率的降低, 同时也相应促进了 CO<sub>2</sub> 和烃类等物的生成.

本文还给出了这五种原料的产氢速率随时间的变化曲线, 结果如图 2 所示. 由图可见, 甲醇为反应

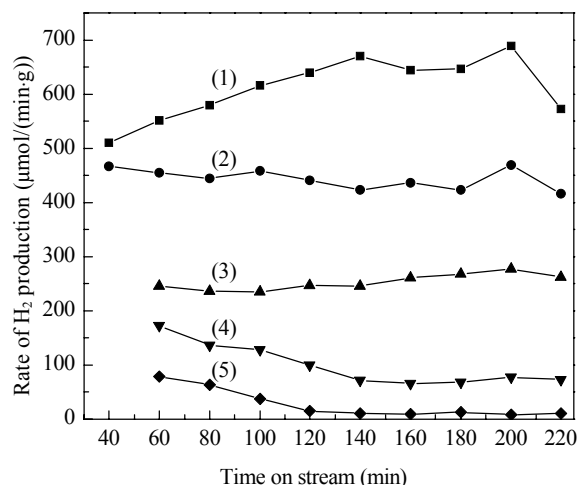


图 2 Pt/AC 上不同反应物重整的产氢速率随时间的变化

Fig. 2. Hydrogen production rates with time on stream for APR of different reactants over Pt/AC. (1) Methanol; (2) Ethylene glycol; (3) Glycerol; (4) Mannitol; (5) Glucose. The reaction conditions are the same as in Table 3.

物时, 反应时间从 20 min 到 140 min, 其产氢速率从 510 μmol/(min·g) 升高到 670 μmol/(min·g), 而后在 140~200 min 之间趋于稳定. 当乙二醇和甘油作为反应物时, 其产氢速率随时间变化不大. 当甘露醇为反应物时, 其产氢速率在 60~140 min 之间略有降低, 然后趋于稳定. 葡萄糖作为反应物时, 其产氢速率在 60~120 min 之间迅速从 78.8 μmol/(min·g) 降低至 10 μmol/(min·g), 同时在反应液相中发现了大量的焦油和焦炭状物质, 这说明反应物分子发生了严重的脱水和缩合反应, 这是导致催化剂失活的主要原因之一. 相对于其它多元醇, 葡萄糖分子端位碳原子是醛基, 在水相中主要以吡喃环形式存在. 在高温水热条件下易于发生降解和缩合反应, 形成高聚物, 从而导致催化剂失活和反应管路堵塞, 而这些高聚物很可能是由呋喃衍生物尤其是 5-HMF 所

表 3 Pt/AC 催化剂的多元醇和葡萄糖水相重整结果

Table 3 Experimental results for APR of polyols and glucose over Pt/AC catalyst

Reactant	Conversion of C to gas (%)	Gas product distribution (%)				Selectivity (%)		H <sub>2</sub> production rate <sup>a</sup> (μmol/(min·g))
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	Hydrocarbons	H <sub>2</sub>	Hydrocarbons	
Methanol	25.1	77.0	22.1	0.3	0.6	111.4	2.7	611.5
Ethylene glycol	26.0	69.8	28.6	0.2	1.4	90.5	6.5	443.3
Glycerol	33.7	50.3	46.2	0.2	3.4	42.3	9.2	253.1
Mannitol	53.1	19.9	74.2	0.1	5.7	11.2	9.4	99.3
Glucose	60.9	5.5	88.9	0.4	5.2	2.9	7.0	27.3

Reaction conditions: reactant content 10%, 533 K,  $p = 5.1$  MPa, LHSV = 8.4 h<sup>-1</sup>, Pt/AC catalyst 3.0 g.

引起的<sup>[23]</sup>. 由于催化剂的失活, 反应物的水相重整反应生成氢的活性和选择性迅速降低. 由表 3 还可以看出, 以葡萄糖为反应物时气相产物以  $\text{CO}_2$  为主, 可能主要由降解反应引起, 其中  $\text{CO}_2$  是降解中间体有机酸经脱羧反应而生成的<sup>[29]</sup>.

### 2.3 葡萄糖浓度对重整反应的影响

本文进一步采用粉末状的 Pt/AC 催化剂在间歇式反应釜中考察了葡萄糖浓度对重整反应性能的影响, 结果如图 3 所示. 由图可见, 当葡萄糖浓度从 0.3% 增加到 9.1% 时, 气相产物中的氢气浓度、选择性和收率都逐渐降低, 而  $\text{CO}_2$  浓度却从 40% 增加到 81.9%. 当葡萄糖浓度在 0.3%~4.6% 间时, 气相产物中的烃类选择性也逐渐从 29.6% 增加到 49.8%, 但随着葡萄糖浓度增至 9.1% 时却降为 26.6%. 由于 2.4% 葡萄糖的非催化降解反应烃选择性仅为 4.6%, 据此推测, 葡萄糖重整中烃的大量生成主要是由 Pt 催化烃前驱物<sup>[30]</sup>而非降解反应本身所致. 低浓度的葡萄糖有利于发生催化重整反应, 因而导致了较高的氢气选择性和较低的烃选择性. 然而随着葡萄糖浓度的增加, 有限的金属活性位不能有效地催化重整反应, 从而使非金属催化剂催化的降解和缩合反应加剧, 致使催化剂发生失活的同时也使烃前驱物增多, 进而导致了氢气选择性的降低和烃选择性的增加. 然而当葡萄糖浓度过高时, 催化剂严重失活, 既不能有效地催化重整产氢也不能有效地催化生成烃前驱物的反应, 因此氢气选择性和烃选择性同时降低. 上述结果再次说明, 高浓度的葡萄糖易于发生缩合和降解等副反应, 这些副反应一方面有利于烃前驱物的生成, 另一方面又会使催化剂失活, 而两者都会导致氢气选择性的降低. 因此氢气选择性和收率随着葡萄糖浓度的增加而降低.

### 2.4 Pt/AC 催化剂催化生物质多糖的水相重整

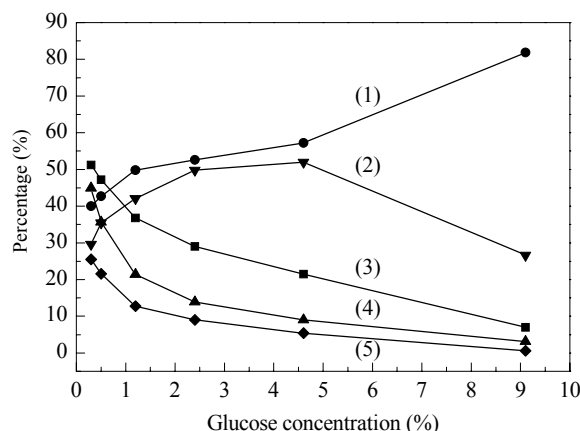


图 3 不同浓度葡萄糖的重整反应结果

Fig. 3. APR reaction results with different concentrations of glucose. (1)  $\text{CO}_2$  concentration; (2) Hydrocarbon selectivity; (3)  $\text{H}_2$  concentration; (4)  $\text{H}_2$  selectivity; (5)  $\text{H}_2$  yield. Reaction conditions: 533 K, autogenous pressure, Pt/AC powder catalyst 1.0 g, 4 h.

本文以 Pt/AC 为催化剂, 在间歇式反应釜里对比了葡萄糖和其它几种可溶性糖类的水相重整反应性能, 结果如表 4 所示. 由表可见, 对于相近浓度糖类的重整来说, 多糖淀粉重整反应生成氢气选择性 (22.4%) 和收率 (13.5%) 最高, 然后依次是麦芽糖, 葡萄糖, 蔗糖和果糖. 由于葡萄糖具有端位羰基, 在水溶液中以吡喃环形式存在, 易于降解和形成呋喃类高聚物, 从而使氢气选择性降低和催化剂失活. 而果糖的羰基位于 2 位碳原子上, 在溶液中主要以呋喃环形式存在, 更容易降解而脱水生成 5-HMF 等副产物<sup>[31,32]</sup>, 进而促进呋喃类高聚物的生成, 因此果糖比葡萄糖更难进行重整反应. 蔗糖分子由一分子果糖单元和一分子葡萄糖单元连接而成, 在高温水相条件下很容易水解成相应的单糖<sup>[33]</sup>, 因而重整反应的氢气选择性和收率介于果糖和葡萄糖之间. 麦芽糖为葡萄糖的二聚物, 在高温水热条件下也容易水解, 因此氢气选择性和收率较蔗糖的高.

表 4 不同糖类的水相重整结果

Table 4 Experimental data for APR of different saccharides

Reactant	Concentration (%)	Conversion of C to gas (%)	Gas product distribution (%)				Selectivity (%)		$\text{H}_2$ yield (%)
			$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	CO	Hydrocarbons	$\text{H}_2$	Hydrocarbons	
Glucose	2.4	64.7	29.0	52.6	0.02	18.4	13.9	49.8	9.0
Fructose	2.4	36.4	11.0	68.6	0.01	20.3	4.5	43.8	1.6
Sucrose	2.3	63.2	27.2	53.1	0.02	19.7	12.7	50.4	8.0
Maltose	2.3	65.4	33.6	50.6	0.03	15.8	17.8	46.3	11.6
Starch	2.2	60.1	37.8	48.9	0.03	13.3	22.4	41.9	13.5

The reaction conditions are the same as in Fig. 3.

### 3 结论

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AC, HUSY 和 SiO<sub>2</sub> 负载的 Pt 催化剂在甘油重整反应中具有较好的稳定性, 它们在 503 K 时的活性以 Pt/AC, Pt/HUSY, Pt/SiO<sub>2</sub> 和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的顺序递增, 然而在 538 K 时却以 Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/HUSY, Pt/AC 和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的顺序递增, 这说明温度对催化剂活性影响的程度不同, 而且载体自身性质对催化活性的影响大于金属分散度的影响. 以酸性载体制备的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt/HUSY 催化剂, 其烃类选择性较高. 对于每个碳原子都连有一个醇羟基的多元醇的水相重整反应, 氢气选择性和产率随碳数增加而降低. 葡萄糖水相重整反应中, 氢气选择性和收率随着原料浓度的增加而降低, 这主要是由于高的葡萄糖浓度有利于降解和缩合等副反应的发生从而促进了烃的生成也加剧了催化剂的失活. 而果糖的重整反应性能更差, 这可能主要归结于分子结构上的差异, 在溶液中它主要以呋喃环形式存在, 更加容易发生降解和缩合反应而导致氢气选择性降低和催化剂失活. 多糖淀粉的重整相对于低级糖的氢气选择性和收率更高.

### 参 考 文 献

- Röper H. *Starch-Stärke*, 2002, **54**: 89
- Dunn S. *Int J Hydrogen Energy*, 2002, **27**: 235
- Choudhary T V, Goodman D W. *Catal Today*, 2002, **77**: 65
- Huber G W, Iborra S, Corma A. *Chem Rev*, 2006, **106**: 4044
- Fang Zh, Minowa T, Fang Ch, Smith R L Jr, Inomata H, Kozinski J A. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 981
- Chen G, Andries J, Spliethoff H. *Energy Convers Manage*, 2003, **44**: 2289
- Woodward J, Orr M, Cordray K, Greenbaum E. *Nature*, 2000, **405**: 1014
- Cortright R D, Davda R R, Dumesic J A. *Nature*, 2002, **418**: 964
- Davda R R, Shabaker J W, Huber G W, Cortright R D, Dumesic J A. *Appl Catal B*, 2005, **56**: 171
- Xie F Zh, Chu X W, Hu H R, Qiao M H, Yan Sh R, Zhu Y L, He H Y, Fan K N, Li H X, Zong B N, Zhang X X. *J Catal*, 2006, **241**: 211
- Zhu L J, Guo P J, Chu X W, Yan Sh R, Qiao M H, Fan K N, Zhang X X, Zong B N. *Green Chem*, 2008, **10**: 1323
- 白赢, 卢春山, 马磊, 陈萍, 郑遗凡, 李幼年. 催化学报 (Bai Y, Lu Ch Sh, Ma L, Chen P, Zheng Y F, Li X N. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 275
- Liu X H, Shen K, Wang Y G, Wang Y Q, Guo Y L, Guo Y, Yong Zh L, Lu G Zh. *Catal Commun*, 2008, **9**: 2316
- Tanksale A, Beltramini J N, Dumesic J A, Lu G Q. *J Catal*, 2008, **258**: 366
- Pagliari M, Ciriminna R, Kimura H, Rossi M, Pina C D. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, **46**: 4434
- Wen G D, Xu Y P, Ma H J, Xu Zh Sh, Tian Zh J. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 6657
- Lehnert K, Claus P. *Catal Commun*, 2008, **9**: 2543
- Luo N J, Fu X W, Cao F H, Xiao T C, Edwards P P. *Fuel*, 2008, **87**: 3483
- Iriondo A, Barrio V L, Cambra J F, Arias P L, Güemez M B, Navarro R M, Sánchez-Sánchez M C, Fierro J L G. *Top Catal*, 2008, **49**: 46
- Davda R R, Dumesic J A. *Chem Commun*, 2004: 36
- Xu Y P, Tian Zh J, Wen G D, Xu Zh Sh, Qu W, Lin L W. *Chem Lett*, 2006, **35**: 216
- Tanksale A, Wong Y, Beltramini J N, Lu G Q. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, **32**: 717
- Hashaikeh R, Butler I S, Kozinski J A. *Energy Fuels*, 2006, **20**: 2743
- Wen G D, Xu Y P, Xu Zh Sh, Tian Zh J. *Catal Lett*, 2009, **129**: 250
- Valenzuela M B, Jones C W, Agrawal P K. *Energy Fuels*, 2006, **20**: 1744
- Che M, Bennett C O. *Adv Catal*, 1989, **36**: 55
- Kip B J, Duivenvoorden F B M, Koningsberger D C, Prins R. *J Catal*, 1987, **105**: 26
- Luo N J, Cao F H, Zhao X, Xiao T C, Fang D Y. *Fuel*, 2007, **86**: 1727
- Watanabe M, Aizawa Y, Iida T, Levy C, Aida T M, Inomata H. *Carbohydr Res*, 2005, **340**: 1931
- Shabaker J W, Huber G W, Davda R R, Cortright R D, Dumesic J A. *Catal Lett*, 2003, **88**: 1
- Corma A, Iborra S, Veltz A. *Chem Rev*, 2007, **107**: 2411
- Khajavi S H, Kimura Y, Oomori T, Matsuno R, Adachi S. *J Food Eng*, 2005, **68**: 309
- Oomori T, Khajavi S H, Kimura Y, Adachi S, Matsuno R. *Biochem Eng J*, 2004, **18**: 143